

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25446

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24	C F C	7310-4F		
C 0 8 G 59/18	N K K	8416-4J		
C 0 8 J 5/04	C F C	7310-4F		
C 0 8 L 63/00	N J Q	8830-4J		
// C 0 8 L 63:00		8830-4J		

審査請求 未請求 請求項の数19(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平5-66028

(22)出願日 平成5年(1993)3月2日

(31)優先権主張番号 特願平4-80522

(32)優先日 平4(1992)3月2日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 岸 肇

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515東レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 小田切 信之

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515東レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 田崎 徳雄

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515東レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 クロスプリブレグおよびその製造法

(57)【要約】

【構成】エポキシ樹脂と硬化剤と固形ゴムとからなる樹脂組成物および強化繊維織物とからなるクロスプリブレグ(以下、CP)であって、強化繊維織物の織目が潰されており、カバーファクターKpが99~99.9%であるCP。官能基を有し弱架橋構造を有する固形NBRが含まれてなる樹脂組成物を強化繊維織物に含浸するに際し、含浸工程を2段階とし、1段階目の含浸工程による予備プリブレグの樹脂含有率Wrを10~30%とするCPの製造法。エポキシ樹脂と硬化剤と官能基を有し架橋構造を有しない固形NBRとからなる樹脂組成物を強化繊維織物に含浸することを特徴とするCPの製造法。

【効果】ハニカムコキュア成形で、成形板中にポロシイを生じにくく、また高靱性、高弾性率、高耐熱性、低吸水性、耐溶剤性に優れたFRPを与え、しかもタック性、ドレープ性に優れる。成形硬化板はバーンスルー特性に優れる。

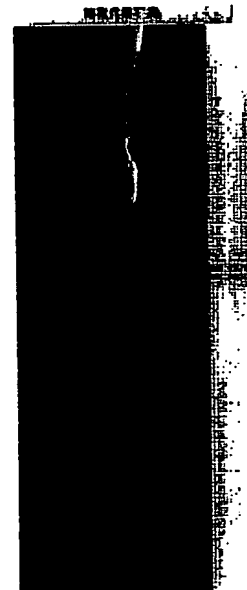


図 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂と硬化剤と固形ゴムとからなる樹脂組成物および強化繊維織物とからなるクロスプリブレグであって、強化繊維織物の織目が潰されており、カバーファクター $K_p$ が97～99.9%であることを特徴とするクロスプリブレグ。

【請求項2】固形ゴムが固形アクリロニトリルブタジエンゴムであることを特徴とする請求項1記載のクロスプリブレグ。

【請求項3】固形ゴムが官能基を有する固形アクリロニトリルブタジエンゴムであることを特徴とする請求項2記載のクロスプリブレグ。

【請求項4】固形ゴムが弱架橋構造を有する固形アクリロニトリルブタジエンゴムであることを特徴とする請求項2または請求項3記載のクロスプリブレグ。

【請求項5】樹脂組成物が、80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta_{0.02}$ が5000ポアズ以上であり、振動周波数2Hzで測定した複素粘性率 $\eta_2$ と上記振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta_{0.02}$ との関係が $\log \eta_{0.02} - \log \eta_2 \geq 0.5$ を満足する樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のクロスプリブレグ。

【請求項6】樹脂組成物がエポキシ樹脂と硬化剤と固形ゴムとポリエーテルスルホンとからなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のクロスプリブレグ。

【請求項7】硬化剤が芳香族アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド系硬化剤およびノボラック系硬化剤からなる群より選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のクロスプリブレグ。

【請求項8】固形ゴムが未硬化の樹脂組成物中にて少なくとも部分的に3次元的な網目を形成し、微分散されていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のクロスプリブレグ。

【請求項9】樹脂組成物が、50℃から1.5℃/minの昇温速度で加熱する過程において振動周波数0.5Hzで測定した80℃の複素粘性率 $\eta_{0.5}$ が100～1500ポアズ、50℃から1.5℃/minの昇温速度で加熱する過程において振動周波数0.5Hzで測定した複素粘性率の最低値 $\eta_{\min}$ が50～300ポアズの樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～3、請求項6または請求項7に記載のクロスプリブレグ。

【請求項10】強化繊維織物が炭素繊維のマルチフィラメントを経糸および緯糸として組織され、経糸および緯糸の幅 $W$ (mm)と織度 $D$ (デニール)が $W = k \cdot (D/\rho)^{5/9}$ との関係を満足しており、カバーファクター $K_c$ が90.0～99.8%であることを特徴とする請求項1～3、請求項6～7または請求項9に記載のクロスプリブレグ。

ここで、 $k$ :  $3.5 \times 10^{-2} \sim 10.0 \times 10^{-2}$  (mm・

D-5/9) 、

$\rho$ : 炭素繊維の比重

【請求項11】強化繊維織物および表層と内層とで粘度の異なる2種の樹脂組成物からなるクロスプリブレグであって、表層の樹脂組成物の80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta_{0.02}$ が40000～400000ポアズであり、内層のエポキシ樹脂組成物の80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta_{0.02}$ が5000ポアズ以上40000ポアズ未満であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のクロスプリブレグ。

【請求項12】2種の樹脂組成物がともに、エポキシ樹脂と、芳香族アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド系硬化剤およびノボラック系硬化剤からなる群より選ばれた1種以上の硬化剤と、固形ゴムとからなり、表層の樹脂組成物がさらにポリエーテルスルホンを添加してなるものであることを特徴とする請求項11に記載のクロスプリブレグ。

【請求項13】任意の切断面において存在するボイドの占める面積の割合が0.5%以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のクロスプリブレグ。

【請求項14】官能基を有し弱架橋構造を有する固形アクリロニトリルブタジエンゴムが含まれてなる樹脂組成物を強化繊維織物に含浸するに際し、含浸工程を2段階とし、1段目の含浸工程による予備プリブレグの樹脂含有率 $W_R$ を10～30%とすることを特徴とするクロスプリブレグの製造法。

【請求項15】1段目の含浸工程における圧力を2段目の含浸工程における圧力より高くし、1段目の含浸時の含浸最大線圧が1000kg/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする請求項14記載のクロスプリブレグの製造法。

【請求項16】1段目の含浸工程において用いる樹脂組成物の80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta_{0.02}$ が5000ポアズ以上40000ポアズ未満であり、2段目の含浸工程において用いる樹脂組成物の80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta_{0.02}$ が40000～400000ポアズであることを特徴とする請求項14または請求項15記載のクロスプリブレグの製造法。

【請求項17】1段目の含浸工程における含浸圧力を2段目の含浸工程における含浸圧力より高くすることを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載のクロスプリブレグの製造法。

【請求項18】強化繊維織物に樹脂組成物を含浸するに際し、樹脂組成物としてエポキシ樹脂と硬化剤と官能基を有し架橋構造を有しない固形アクリロニトリルブタジエンゴムとからなる樹脂組成物を用い、強化繊維織物として炭素繊維のマルチフィラメントを経糸および緯糸と

して組織され、経糸および緯糸の幅 $W$  (mm) と織度 $D$  (デニール) が $W=k \cdot (D/\rho)^{5/9}$  の関係を満足しており、カバーファクター $Kc$  が90.0~99.8%である強化繊維織物を用いることを特徴とするクロスブリプレグの製造法。

ここで、 $k: 3.5 \times 10^{-2} \sim 10.0 \times 10^{-2}$  (mm・ $D^{-5/9}$ )、

$\rho$ : 炭素繊維の比重

【請求項19】樹脂組成物の50℃から1.5℃/minの昇温速度で加熱する過程において振動周波数0.5Hzで測定した80℃の複素粘性率 $\eta_{0.5}$ が100~1500ポアズであり、複素粘性率の最低値 $\eta_{min}$ が50~300ポアズであることを特徴とする請求項18に記載のクロスブリプレグの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はクロスブリプレグおよびその製造法に関するものである。さらに詳細には、高靱性、高弾性率、さらには高耐熱性、低吸水性、耐溶剤性に優れた繊維強化プラスチックを与え、またハニカムコキュア成形をした場合に成形板中にポロシティを生じにくいクロスブリプレグ、あるいはバーンスルー特性に優れた繊維強化プラスチックを与えるクロスブリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂はその優れた力学的特性、耐薬品性などを生かし、成形、積層、接着剤、封止剤など各種産業分野に広く使用されている。強化繊維と、マトリックス樹脂を必須の構成要素とする繊維強化複合材料は航空機、自動車等の構造材料等に用いられ、そこにはエポキシ樹脂が多く使われている。特に炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、従来から航空機構造材料に使用されているが、航空機の軽量化の観点からハニカムサンドイッチパネル構造に成形される場所が多い。アラミド紙等からなるハニカムコアの両面に(場合によって、接着剤フィルムを介して)ブリプレグを積層し、ブリプレグそのものの硬化とハニカムとの接着を同時に行ういわゆるコキュア成形性がブリプレグに要求されている。

【0003】この成形に用いられるブリプレグには、成形板中にポロシティ(空隙)が発生しないことという要求がある。ハニカムコアの六角形状空洞の上下部分のブリプレグには成形中に圧力がかからず、結果としてブリプレグ積層層間あるいは層内に本来ポロシティが発生しやすい。そのようなポロシティを有する成形板で例えば航空機のスポイラーを構成するとポロシティに水分が溜まり、その水分が高高度を飛行中に凍結してスキニにひび割れを誘発し、また、これを繰り返しているうちにハニカムにも水分が侵入するようになり、パネルの物性が低下して航空機の安全な運航に支障をきたすようにな

る。換言すれば、このようなポロシティ量が多ければ、繊維強化複合材料としての信頼性が損われることとなる。

【0004】ハニカム成形に用いることを目的とした炭素繊維を強化繊維とするブリプレグおよびマトリックス樹脂に関する従来技術として以下のものがある。

【0005】特公昭63-30925号公報、特公平1-29814号公報ではブリプレグとハニカムとの直接接着性および表面材としての硬化板のコンポジット特性、特に層間剪断強度(ILSS)が高いことを満足するため次のエポキシ樹脂組成物を開示している。すなわち、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型、ノボラック型及びグリシジルアミン型の3種を選び、両末端にカルボキシル基を有する液状のブタジエン-アクリロニトリル共重合体とグリシジルアミン型エポキシ樹脂との反応生成物を含有させ、さらにニトリルゴムと硬化剤としてのジシアンジアミドを添加し、かつ各成分の含有比率を所定のものにより上記特性を達成するとしている。また、特公昭62-28167号公報では強化繊維として炭素繊維と芳香族ポリアミド繊維のハイブリッド材を用いた場合に適するマトリックス樹脂として、エポキシ樹脂、両末端にカルボキシル基を有する液状のブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物、ジシアンジアミドにさらに末端にアミノ基を有する液状または半固形状ポリアミドを含むことを特徴とする組成物を開示している。特開昭58-82755号公報、特開昭58-83022号公報、特開昭58-83031号公報においてはエポキシ樹脂、両末端にカルボキシル基を有する液状のブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物、硬化剤としてジシアンジアミドとジアミノジフェニルスルホンとを併用した組成物を用いれば、ブリプレグとハニカムとの直接接着性が優れ、特に高温下におけるハニカムとの接着強度が高くなることが述べられている。

【0006】特開昭57-21427号公報、特開昭57-21450号公報においてはエポキシ樹脂、両末端にカルボキシル基を有する液状のブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物、ニトリルゴムおよびジシアンジアミドに代表される硬化剤からなる組成物をアセトン-メチルセロソルブ混合溶剤等に溶解し、繊維に含浸させたブリプレグはハニカムサンドイッチパネルに優れた接着強度と高度の衝撃強度および曲げ強度を与えることが述べられている。

【0007】特開昭57-49646号公報には、エポキシ樹脂とニトリルゴムと分子量1万以上の高分子量エポキシ樹脂とからなる樹脂組成物を用いたブリプレグはハニカムとの直接接着性に優れ、ハニカムサンドイッチパネルに優れた接着強度と高度の曲げ強度を与えることが述べられている。実施例によれば、ジシアンジアミドを硬化剤として用い、組成物をアセトン-メチルセロソ

ルブ混合溶剤等に溶解してプリプレグを作製している。

【0008】特開昭58-84825号公報では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、N、N-ジグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびジシアンジアミドを含有するエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグが開示されている。このプリプレグを用いたハニカムサンドイッチパネルは優れた耐ハイヒール性および曲げ強度を有することが記されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上の従来技術はいずれも層間ポロシティ低減を目的としたものではなく、これについては述べられていない。

【0010】また、耐熱性の優れたジアミノジフェニルスルホン単独硬化系の場合、ジシアンジアミド硬化系に比較しはるかに層間ポロシティが発生しやすく、その改良は非常に困難な課題である。

【0011】本発明は、ハニカムコキュア成形をした場合に、ジアミノジフェニルスルホン硬化系においてさえも成形板中にポロシティを生じにくく、また高靱性、高弾性率、さらには高耐熱性、低吸水性、耐溶剤性に優れた繊維強化プラスチックを与え、しかもタック性、ドレープ性に優れ、また、内装材として使用した時に重要な火災時などにおける炎の貫通を阻止する効果、すなわちバーンスルー特性に優れた繊維強化プラスチックを与えることを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明のクロスプリプレグは次の構成を有する。すなわち、エポキシ樹脂と硬化剤と固形ゴムとからなる樹脂組成物および強化繊維織物とからなるクロスプリプレグであって、強化繊維織物の織目が潰されており、カバーファクターKpが97~99.9%であることを特徴とするクロスプリプレグである。

【0013】また、本発明のクロスプリプレグの製法は次のいずれかの構成を有する。すなわち、官能基を有し弱架橋構造を有する固形アクリロニトリルブタジエンゴム（以下、アクリロニトリルブタジエンゴムをNBR）が含まれてなる樹脂組成物を強化繊維織物に含浸するに際し、含浸工程を2段階とし、1段目の含浸工程による予備プリプレグの樹脂含有率Wrを10~30%とすることを特徴とするクロスプリプレグの製造法、または、強化繊維織物に樹脂組成物を含浸するに際し、樹脂組成物としてエポキシ樹脂と硬化剤と官能基を有し架橋構造を有しない固形NBRとからなる樹脂組成物を用い、強

化繊維織物として炭素繊維のマルチフィラメントを経糸および緯糸として組織され、経糸および緯糸の幅W (mm) と織度D (デニール) が  $W = k \cdot (D/\rho)^{5/9}$  との関係満足しており、カバーファクターKcが90.0~99.8%である強化繊維織物を用いることを特徴とするクロスプリプレグの製造法である。

【0014】ここで、 $k: 3.5 \times 10^{-2} \sim 10.0 \times 10^{-2}$  (mm・D<sup>-5/9</sup>)、

$\rho$ : 炭素繊維の比重

である。

【0015】以下、詳細に本発明のクロスプリプレグについて説明する。◎本発明に使用するエポキシ樹脂組成物を構成する要素のひとつはエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂とは、1分子あたり平均2個以上のエポキシ基を有する樹脂をいう。

【0016】具体的には、アミン類を前駆体とするエポキシ樹脂として、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、トリグリシジルー-m-アミノフェノール、トリグリシジリアルミノクレゾールの各種異性体があげられる。テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンは航空機構造材としての複合材料用樹脂として耐熱性に優れるため好ましい。

【0017】フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂があげられる。液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂は低粘度であるため他のエポキシ樹脂や添加剤の配合に好ましい。

【0018】炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂等があげられる。また、これらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂も、樹脂の吸水率が低下し、耐環境性が向上する観点から好ましく用いられる。

【0019】これらエポキシ樹脂は2種以上の混合系で用いてもよく、モノエポキシ化合物を含有しても良い。グリシジルアミン型エポキシ樹脂とグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂の組合せは耐熱性、耐水性および作業性を併せ持つため好ましい。

【0020】耐熱性、耐水性および作業性のバランスをとる観点から、特に好ましくは以下のエポキシ樹脂の組み合わせである。すなわち、各種エポキシ樹脂の組成割合を、次の割合の範囲から選択するものである。

【0021】

ビスフェノールA型エポキシ	10~60%
臭素化ビスフェノールA型エポキシ	0~30%
テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン	10~40%
ビスフェノールF型エポキシ	5~40%

本発明に使用するエポキシ樹脂組成物を構成する別の要素のひとつは硬化剤である。硬化剤はエポキシ基と反応

しうる活性基を有する化合物であればこれを用いることができる。アミノ基、酸無水物基、アジド基、水酸基を有する化合物が好ましく用いられる。

【0022】例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂が挙げられる。ジシアンジアミドはプリプレグの保存性に優れるため好ましく用いられる。芳香族ジアミンを硬化剤として用いると耐熱性良好なエポキシ樹脂硬化物が得られる。特に、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は、耐熱性の良好な硬化物を与えるため本発明には最も適している。その添加量はエポキシ樹脂のエポキシ基とジアミノジフェニルスルホンの活性水素の化学量論において対エポキシ0.7~1.2当量となるよう添加することが好ましい。アミノ安息香酸エステル類としては、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエートやネオペンチルグリコールジ-p-アミノベンゾエートが好んで用いられ、ジアミノジフェニルスルホンに比較して、耐熱性に劣るものの、引張伸度、靱性に優れるため、用途に応じて選択して用いられる。メチルヘキサヒドロ無水フタル酸に代表される酸無水物を硬化剤として用いると、耐熱性が高い硬化物を与え、低粘度で作業性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られる。フェノールノボラック樹脂あるいはクレゾールノボラック樹脂はこれを硬化剤として用いると、分子鎖中に耐加水分解性の優れたエーテル結合が導入され硬化物の耐湿性が向上するため好ましい。さらに、種々の硬化触媒も併用することができる。その代表的なものは三フッ化ほう素のモノエチルアミン錯体である。また、シアネート樹脂（トリアジン樹脂）もエポキシ樹脂と組み合わせて好ましく用いられる。この場合、シアネートはエポキシと硬化反応をおこし、吸水率の低い樹脂硬化物を与える。

【0023】本発明に使用するエポキシ樹脂組成物中には、固形ゴムも含まれているものである。固形ゴムとは、室温において流動性を持たないゴムをいう。ゴムの素材は、一般にエラスマーとされるものであれば用いることができる。

【0024】固形ゴムをエポキシ樹脂に添加することによって、高粘度であり、かつテクトロピー性の高い樹脂となる。成形時、マトリックス樹脂は剪断力のかからない静止状態におかれているが、テクトロピー性が高いとは、このような静止場において高粘度であることを意味する。当該樹脂のこの特質によって成形中におけるポロシティ形成を抑制することができる。高テクトロピー性を有するエポキシ樹脂組成物とするために添加する固形ゴムとして特に適しているのは、官能基を有し弱架橋構造を有する固形NBRである。ここで、弱架橋構造を有するとは、溶剤により膨潤はするけれども、溶剤に溶解しない程度に架橋構造となっていることをいう。

【0025】また、固形ゴムは、エポキシ樹脂中で3次元的に膨潤、微分散して部分的には網目状になっており、均一溶解しないものが好ましい。特に、弱架橋構造を有する固形ゴムは未硬化状態から硬化完了に至るまで常に相分離しており、均一溶解状態を経由しないので好ましい。固形ゴムの微分散状態の程度は、混合方法やベースとなるエポキシ樹脂の組成によっても異なるが、ゴム相の幅は0.1~10 $\mu$ mにあることが好ましい。分散が細かすぎる場合には樹脂粘度が不必要に低下し、逆に分散が大きすぎると強化繊維織物への含浸の際の妨げとなり全体に均一組成になりにくい。このためゴム相の幅が0.5~5 $\mu$ mにあることがさらに好ましい。

【0026】なお、架橋構造を有しない固形ゴムを用いた場合でも、適切な添加量を選択することにより、高テクトロピー性を有する変性エポキシ樹脂組成物とすることは可能であり、本発明に適している。

【0027】また、架橋構造を有しない固形ゴムは、比較的低粘度であり、後述するような特定の関係式を満たし、特定カバーファクターKcを有するなどの炭素繊維織物を強化繊維織物として用いる場合には、本発明の目的を容易に達成することができるので、別の好ましい態様である。

【0028】固形ゴムの添加は、樹脂組成物の粘着性、柔らかさを付与する効果ももたらし、プリプレグとしての重要特性であるタック性、ドレープ性を向上させる。

【0029】本発明に用いる固形ゴムはエポキシ樹脂あるいは硬化剤と反応しうる官能基を有するのが好ましい。これによって耐溶剤性、力学的物性が高くなる。このような官能基としてとくに好ましいものはカルボキシル基である。

【0030】本発明に用いるエポキシ樹脂組成物には、さらに別の要素としてポリエーテルスルホンを添加することも樹脂粘度およびタック性・ドレープ性調節を容易とする観点から好ましい。とくに末端基として水酸基を有するポリエーテルスルホンがエポキシ樹脂との相溶性の観点から好ましい。

【0031】マトリックス樹脂組成物100重量部中における固形ゴムおよびポリエーテルスルホンの配合量は、複合材料の耐熱性低下が著しく低下するのを防ぐ一方、樹脂の粘度が低くなってポロシティ発生が著しくなるのを防ぐ観点から、固形ゴムは3~12重量部、さらには5~10重量部が好ましい。また、得られるプリプレグのタック性、ドレープ性が顕著に低下するのを防ぐ観点から、ポリエーテルスルホンは5重量部以下、さらには1~4重量部が好ましい。

【0032】本発明に用いる弱架橋構造を有する固形ゴムを含む樹脂組成物は、静止状態において高粘度を保ち、プリプレグ成形中におけるポロシティ形成を抑制する観点から、80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta^*$ 0.02が5000ポイズ以上、さら

には20000ポイズ以上であることが好ましい。

【0033】本発明において複素粘性率とは、レオロジー社製MR-3ソリキッドメータを用い、次のように測定した値をいう。

【0034】すなわち、直径1.798cmのプレートを用いたプレート-プレート型（パラレルプレート型）測定でプレート間のギャップは0.5mmとする。測定雰囲気温度は80℃に保つ両円盤の間に試料を満たし、一方の円盤を所定の周波数で振幅1°の振動を与える。その際に生じるトルクと位相差から複素粘性率を求める。

【0035】振動周波数0.02～2Hzの範囲で測定すれば、複素粘性率の周波数依存性が求められる。

【0036】また、本発明に用いる弱架橋構造を有する固形ゴムを含む樹脂組成物は、剪断力がかかる状態において粘度を低下させて、高粘度樹脂の澱点となりがちな樹脂フィルムのコーティングも問題なく行なうことができるようにする観点から、振動周波数2Hzで測定した複素粘性率 $\eta_2$ と上記振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta_{0.02}$ との関係が $\log \eta_{0.02} - \log \eta_2 \geq 0.5$ を満足することが好ましい。

【0037】本発明に用いる架橋構造を有しない固形ゴムを含む樹脂組成物は、良好なフィルムコーティング性とポロシティ形成を抑制しつつ、プリプレグの含浸性をより高める観点から、50℃から1.5℃/minの昇温速度で加熱する過程において振動周波数0.5Hzで測定した80℃の複素粘性率 $\eta_{0.5}$ （以下、80℃における複素粘性率 $\eta_{0.5}$ ）が100～1500ポイズであり、50℃から1.5℃/minの昇温速度で加熱する過程において振動周波数0.5Hzで測定した複素粘性率の最低値 $\eta_{\min}$ が50～300ポイズであることが好ましい。

【0038】このような架橋構造を有しない固形ゴムを含む樹脂組成物は、後述するような $W = k \cdot (D/\rho)^{5/9}$ との関係を満足し、カバーファクターKcが90.0～99.8%である特定の炭素繊維織物と組合せた場合に、特に優れた効果を得ることができ好ましい。

【0039】本発明において用いる強化繊維織物の繊維素材は、一般に先進複合材料として用いられる耐熱性および引張強度の良好な繊維、たとえば、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ポロン繊維、タングステンカーバイド繊維、ガラス繊維が用いられる。このうち、比強度、比弾性率が良好で軽量化に大きな寄与が認められる炭素繊維や黒鉛繊維が本発明には最も良好である。

【0040】炭素繊維や黒鉛繊維は用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、引張強度350kgf/mm<sup>2</sup>、引張伸度1.5%以上の高強度高伸度炭素繊維が最も適している。

【0041】この強化繊維を素材とする強化繊維織物としては、従来公知の二次元織物を用いることができる。

織物組織としては、平織、綾織、朱子織など、経糸と緯糸が一定の法則に従って直角に交錯した二軸織物が好ましい。

【0042】前記した架橋構造を有しない固形ゴムを含む樹脂組成物と組合せた場合に、容易に本発明の目的である低ポロシティを達成しうる観点から、強化繊維織物として、炭素繊維のマルチフィラメントを経糸および緯糸として組織され、経糸および緯糸の幅W（mm）と織度D（デニール）が $W = k \cdot (D/\rho)^{5/9}$ との関係を満足しており、カバーファクターKcが90.0～99.8%であるものを用いることは好ましい。

【0043】ここで、kは係数で、 $3.5 \times 10^{-2} \sim 10.0 \times 10^{-2}$ （mm・D<sup>-5/9</sup>）、 $\rho$ は炭素繊維の比重を表わす。

【0044】なお、カバーファクターKcは織物のカバーファクターを意味し、織目の大きさに関連するもので、織物上に面積がS1の領域を設定したとき、その面積S1と、領域内に存在する織目の面積の総和S2とから、 $Cf = [(S1 - S2) / S1] \times 100$ によって求められるCfを、任意の10ヵ所について求め、その単純平均値をカバーファクターKcとするものである。カバーファクターKcが大きいほど、織糸の開織、拡幅・偏平化が進んでいて、織目が小さい。

【0045】スキンにおいて、炭素繊維が全く存在しない部分ができたり、樹脂過多な部分ができたり、ポイドができたりするのを避けるという意味では、カバーファクターは、100%、すなわち、織目が完全に閉塞されているのが好ましいようにも思える。しかしながら、そのような織物は織糸同士の拘束力が強すぎ、織糸の移動の自由度が小さすぎるために、ドレープ性に劣り、皺などを発生しやすい。極めてわずかなではあるが、織糸間に隙間を作り、変形の自由度をもたせておくことは好ましいことである。そして、この発明においては、上述した、織糸の開織、拡幅・偏平化の程度と、ドレープ性とのバランスを考え、カバーファクターの上限を99.8%とするのが好ましい。

【0046】なお、本発明に置いて織物のカバーファクターKcは、具体的には次のようにして測定する。

【0047】すなわち、まず、実体顕微鏡、たとえば株式会社ニコン社製実体顕微鏡SMZ-10-1を使用して、織物の裏面側から光を当てながら、織物の表面を撮影する。これにより、織糸部分は黒く、織目部分は白い、織物の透過光パターンが撮影される。光量は、ハレーションを起こさない範囲に設定する。この発明においては、株式会社ニコン社製ダブルアームファイバーの光をアクリル板で反射させて使用した。撮影倍率は、後の画像解析において、解析範囲に経糸および緯糸がそれぞれ2～20本入るよう、10倍以内に設定する。次に、得られた写真をCCD（charge coupled device）カメラで撮影し、撮影画像を白黒の明暗を表わすデジタルデー

タに変換してメモリに記憶し、それを画像処理装置で解析し、全体の面積 $S_1$ と、白い部分の面積の総和 $S_2$ とから、上述した式に基いて $C_f$ を計算する。同様のことを、同じ織物について10か所行い、その単純平均値を織物のカバーファクター $K_c$ とする。この発明においては、CCDカメラおよび画像処理装置として、株式会社ピアス社製パーソナル画像解析システムLA-525を使用した。画像の解析範囲は、横方向は、最も左に写っている経糸の左端から最も右に写っている経糸の左端までとし、縦方向は、最も上に写っている緯糸の上端から最も下に写っている緯糸の上端までとし、この範囲に経糸および緯糸がそれぞれ2〜20本入るようにした。なお、デジタルデータには、緯糸部分（黒い部分）と緯目部分（白い部分）との境界に黒と白との中間部分が含まれる。この中間部分を緯糸部分と緯目部分とに区別するため、モデル的に、透明な紙に幅6mmの黒色テープを6mm間隔で縦横に格子状に貼り付け、カバーファクターが75%になるように規格化した。すなわち、CCDカメラの絞りを2.8に設定し、画像解析システムLA-525のメモリ値が128以下の部分を緯糸部分として規格化した（このシステムでは、白黒の明暗が0〜255段階のメモリ値として記憶される）。

【0048】このような織物は、たとえば次のようにして製造することができる。◎

すなわち、まず、通常の織成操作により、炭素繊維のマルチフィラメント糸を、緯糸、すなわち経糸および緯糸とする織物を得る。

【0049】マルチフィラメント糸の単繊維数は、織成操作の容易性や、後述する開緯、拡幅・偏平化処理における緯糸内での単糸の分散の均一性の向上を考えると、3,000〜30,000本程度、緯度にして1,200〜40,000デニール程度であるのが好ましい。単繊維径は、5〜10 $\mu$ m程度が好ましい。なお、マルチフィラメント糸は、開緯、拡幅・偏平化処理を容易かつ均一性に優れるものとするために、撚り数が5回/m以下であるものが好ましい。開緯、拡幅・偏平化という点では無撚りであるのが最も好ましいが、撚りが全くないものは、織成操作を行いにくい。

【0050】上述した炭素繊維のマルチフィラメント糸を緯糸とする織物の織成にあたっては、後の開緯、拡幅・偏平化処理を容易かつ均一に行えるよう、また、カバーファクターが特定の範囲になるよう、経糸間および緯糸間に形成される隙間、すなわち緯目を、通常の織物よりもやや拡げておくのが好ましい。どの程度拡げておくのが好ましいかは、緯糸の太さなどにもよるが、経糸の幅の少なくとも1/5とするのが好ましい。最も好ましい緯目を例示すれば、経糸の幅が1.5mmのとき、0.5mm前後である。

【0051】織物の組織は、平組織であるのが好ましい。さらに、経糸および緯糸に、同じ単糸数で、緯度の

等しい糸を使用し、かつ、経方向と緯方向とで緯密度を等しくするのが最も好ましい。

【0052】一方、目付は任意に選べるが、緯糸の単繊維数が少ない場合には、開緯、拡幅・偏平化処理の容易性、均一性や、得られる織物の形態保持性、カバーファクターなどを考えると、120〜250g/m<sup>2</sup>、さらには140〜195g/m<sup>2</sup>の範囲にするのが好ましい。この目付の範囲は、単繊維数が3,000本である場合、特に好ましい。なお、目付は、開緯、拡幅・偏平化処理の後においても変わることはない。

【0053】さて、次に、上述した織物を経方向において連続的に走行させながら、その織物に、その織物の緯方向に列状に配置した複数個のノズルから噴出したウォータージェット流により処理することにより、経糸および緯糸を開緯し、拡幅・偏平化する。

【0054】経糸および緯糸を開緯し、拡幅・偏平化を容易とするために好ましいノズルの孔径は0.05〜0.5mmの範囲であり、また、ノズルピッチは、織物の経糸ピッチの1/3以下であり、さらに、ウォータージェットは、織物の表面における1本当たりの打力が0.1〜3gfの範囲である。

【0055】このようにすれば、織物の経糸および緯糸は、それぞれ、幅と緯度との関係が、前記式 $W=k \cdot (D/\rho)^{5/9}$ を容易に満足するものとなる。この条件を満足する織物は、緯糸が極めて均一に開緯、拡幅・偏平化されていて交錯による曲がりが大変小さく、表面平滑性に優れている。なお、上式における $k$ は、緯糸の開緯、拡幅・偏平化の程度や均一性に関連し、 $k$ が下限値を下回っているときは、拡幅・偏平化が十分に進んでいない。したがって、緯糸の交錯による曲がりは大きく、表面の凹凸も大きい。また、上限値を上回っているときは、開緯状態のむらが大きい。

【0056】さて、上述した織物のなかでも、単糸数および緯度が等しい炭素繊維のマルチフィラメント糸を経糸および緯糸として平組織され、経糸および緯糸は、幅と緯度との関係が、前記式 $W=k \cdot (D/\rho)^{5/9}$ を満足しており、経方向と緯方向とで緯密度が等しく、目付が120〜250g/m<sup>2</sup>の範囲にあり、かつ、カバーファクター $K_c$ が90〜99.8%の範囲にあるものは、この発明において特に好適に使用できる。単糸数が3,000本のマルチフィラメント糸を使用したものは、さらに好ましい。

【0057】すなわち、織物は、特殊な組織のものを除き、緯糸が互いに直交する2方向に延在していて異方向性が大きい、経糸と緯糸の単繊維数、緯度が等しく、また、経方向と緯方向とで緯密度が等しい織物は、互いに直交する方向の特性が同じであるので、経糸または緯糸が、特定の角度、たとえば45°づつずれるように積層して使用することにより、容易に疑似等方向性が得られる。また、製造方法的にみても、経糸と緯糸の単糸数、

織度が等しく、かつ、経方向と緯方向とで織密度が等しいと、織目の大きさが経方向と緯方向とで同じになり、織糸を両方向に同程度に扯げること、容易に扯幅・偏平化できる。

【0058】また、平組織によれば、より薄く、しかも、織目のずれが少ない、組織の安定した織物が得られる。

【0059】さらに、経糸と緯糸の単繊維数、織度が等しく、織密度が等しく、目付が $120 \sim 250 \text{ g/m}^2$ の範囲にある織物は、カバーファクター $K_c$ が小さくなりすぎることも無く、交錯部における織糸の曲がりにより小さく、応力集中による破壊の問題をより確実に回避でき、また、表面の凹凸も小さくなるので好ましい。製造方法的にみても、そのような範囲の目付をもつ織物は、平組織されているにもかかわらず交錯による織糸同士の拘束力が小さく、また、織目の大きさも小さくて、ウォータージェットで容易に開織、扯幅・偏平化できる。より好ましい目付の範囲は、 $140 \sim 195 \text{ g/m}^2$ である。

【0060】上記のような $W = k \cdot (D/\rho)^{5/9}$ を満足し、カバーファクター $K_c$ が $90 \sim 99.8\%$ の範囲にある炭素繊維織物に含浸する樹脂組成物としては、比較的粘度樹脂がポロシティ低減に有効であることから、エポキシ樹脂と硬化剤と官能基を有し架橋構造を有しない固形BNAゴムとからなる樹脂組成物が好ましい。また、上記樹脂組成物の $50^\circ\text{C}$ から $1.5^\circ\text{C/min}$ の昇温速度で加熱する過程において振動周波数 $0.5 \text{ Hz}$ で測定した $80^\circ\text{C}$ の複素粘性率 $\eta_{0.5}$ が $100 \sim 1500$ ポアズであり、複素粘性率の最低値 $\eta_{\min}$ が $50 \sim 300$ ポアズであることはさらに好ましい。

【0061】本発明のクロスプリブレグには、エポキシ樹脂組成物と強化繊維織物の他に、さらに、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、シリカ、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等の粒状物を混用することも樹脂の粘度を適切なものにし、得られる複合材料の物性、例えば圧縮強度、靱性等を改良するために有効であり好ましく行なわれる。通常、このような粒状物の混用率はエポキシ樹脂 $0.1 \sim 3.0 \text{ wt\%}$ とされる。

【0062】本発明のクロスプリブレグのカバーファクター $K_p$ は $97 \sim 99.9\%$ とするものである。このカバーファクター $K_p$ は、前記の織物のカバーファクターではなく、飽くまでも樹脂含浸後のクロスプリブレグとしての特性値である。

【0063】このカバーファクター $K_p$ が $97\%$ 未満の場合には、強化繊維織物の経糸間と緯糸間に形成される隙間である織目の潰れが不十分であり、ハニカム成形板にポロシティが発生しやすく、また、内装材として使用した時に重要な特性、すなわち、火災時などにおける炎の貫通を阻止する効果（バーンスルー特性）の向上が望めない。一方、カバーファクター $K_p$ が $99.9\%$ を越

えるとプリブレグの要求特性として重要なドレープ性が著しく損われる。

【0064】また、クロスプリブレグのカバーファクター $K_p$ が $97 \sim 99.9\%$ の範囲にあることは、クロスプリブレグ本来のドレープ性を保ったままハニカム成形パネルのポロシティを著しく抑制する。

【0065】さらに、本製法のクロスプリブレグを成形して得られる硬化板はスキンにおいて強化繊維が均一に分散しており、しかもカバーファクターが大きいことから、内装材として使用した時に重要な火災時などにおける炎の貫通を阻止する効果、すなわちバーンスルー特性に優れている。

【0066】本発明において、カバーファクター $K_p$ は、前記した織物のカバーファクター $K_c$ の測定法において、織物の代わりにクロスプリブレグを被測定物とする以外は全く同様にして求められる値をいう。

【0067】該プリブレグの製法としては、エポキシ樹脂をマトリックスとした従来公知の製造法が採用できる。樹脂組成物を適当な溶剤に溶かした後に強化繊維織物に含浸するいわゆる湿式法（ウェット法）によってもプリブレグを調製できるが、一般にハニカム成形板にポロシティが発生しやすい無溶剤法（ホットメルト法）にても前記したエポキシ樹脂組成物を用いればポロシティの発生しないプリブレグを調製できる。かかるエポキシ樹脂組成物は高粘度でありながら高テクトロピー性を有するがゆえに、ホットメルト法でのレジソコーティングが予想外に容易である。

【0068】本願発明において、弱架橋構造を有する固形ゴムは、未硬化のエポキシ樹脂中でミクロに微分散する相を形成し、樹脂に高粘度かつ高いテクトロピー性を付与し、この樹脂をマトリックス樹脂とするプリブレグをハニカム成形パネルの表面材として用いた場合には、積層板部分に発生しやすいポロシティが著しく抑制される。固形ゴムを添加したエポキシ樹脂組成物は、高粘度樹脂でありながら高テクトロピー性を有するがゆえに、ホットメルト法でのレジソコーティングが予想外に容易である。

【0069】また、弱架橋構造を有する固形ゴムの添加は、樹脂の柔軟性、粘着性を向上させ、プリブレグとしての適度なタック性、ドレープ性を与える効果が著しい。また、複合材料の耐衝撃性、耐剥離性が向上する。しかも、熱硬化性樹脂本来の高弾性率、高耐熱性、高耐溶剤性が損われることはないのである。

【0070】ホットメルト法にて樹脂フィルムを作る場合、通常は樹脂粘度が高いとフィルム化が困難であるが、弱架橋構造を有する固形ゴムは高粘度樹脂でありながら高テクトロピー性を有する樹脂を用いるがゆえに、ホットメルト法でのレジソコーティングが予想外に容易である。

【0071】弱架橋構造を有する固形ゴムを含む樹脂組



成物を用いる本発明の製造法の場合には、ホットメルト法にてプリブレグをつくる際に、樹脂含浸を2段に分け、1段目の含浸圧力を2段目の含浸圧力より高くしてつくるのが好ましい。

【0072】この際、1段目に含浸する樹脂組成物の80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta^*$ を5000ポアズ以上400ポアズ未満とし、2段目に含浸する樹脂組成物の80℃において振動周波数0.02Hzで測定した複素粘性率 $\eta^*$ を40000～400000ポアズとすることが好ましい。

【0073】また、含浸する樹脂組成物としては、エポキシ樹脂と、芳香族アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド系硬化剤およびノボラック系硬化剤からなる群より選ばれた1種以上の硬化剤と、固形ゴムからなる樹脂組成物を1段目に含浸し、この樹脂組成物にさらにポリエーテルスルホンを添加してなる樹脂組成物を2段目に含浸するのが好ましい。

【0074】このようにして得られるプリブレグは1段目に含浸した樹脂組成物が内層を形成し、2段目に含浸した樹脂組成物が表層を形成することとなり、硬化後の成形板中にポロシティを生じにくいという面から好ましい。

【0075】このように含浸を2段に分けることにより、1段目で得られる予備（1次）プリブレグの樹脂含有率を小さくし、高い含浸圧力を加えた場合にも樹脂はみ出しが抑制され最終的に得られるプリブレグの品質を高め、同時に成形板のポロシティの発生を著しく抑制できるので好ましい。

【0076】なお、高い含浸圧力を加えた際にも樹脂はみ出しを効果的に抑制し、一方、含浸性に優れた予備（1次）プリブレグの調製を可能として最終的に得られるプリブレグの品質をより高いものとする観点から、1段目の含浸工程において得られる予備（1次）プリブレグの樹脂含有率 $W_R$ を25～30%、さらには、27～29%とすることは好ましい。最終的なプリブレグの樹脂含有率 $W_R$ は、1段含浸、2段含浸にかかわらず30～50%とするのが一般的である。

【0077】また、この時、1段目の含浸時の含浸線圧（最大接触応力）が1000kg/cm<sup>2</sup>以上であることがプリブレグの含浸性を良好なものにする。特に好ましくは1200kg/cm<sup>2</sup>以上の含浸線圧（最大接触応力）をかけた場合である。

【0078】ここで、含浸線圧（最大接触応力） $\sigma_H$ （kg/cm<sup>2</sup>）は円筒―円筒状の同じ材質からなる2本のロールの場合、Hertzの弾性接触論によって次式で計算されるものである。

【0079】 $\sigma_H$ （kg/cm<sup>2</sup>）=0.418（ $PE/Lr^*$ ）<sup>1/2</sup>  
式中、Pはロールに与える荷重、Eはロールの弾性係数、Lはロールの接触長さ、 $r^*$ は2本のロールの半径

$r_1$ 、 $r_2$ から次式によって計算される曲率半径である。

$$【0080】(1/r_1) + (1/r_2) = 1/r^*$$

一段目の含浸で含浸性良好な予備プリブレグを調製しておくことで、2段目の樹脂含浸は樹脂はみ出しがおこらない程度の含浸圧力に抑えても、含浸性に優れた最終プリブレグが得られる。こうして得たプリブレグは樹脂含有率 $W_R$ の安定性が優れており、タック性も良好である。

10 【0081】本発明において、欠陥に起因する強度低下を防ぎ、また、水分の繰返し凍結による複合材料物性の低下を防ぐなどの観点から、クロスプリブレグの任意の切断面において存在するボイドの占める面積の割合Bを0.5%以下とすることは好ましい。

【0082】本発明では、プリブレグの含浸性を評価する手段として、マトリックス樹脂が硬化反応中に実質的に流動しない条件でプリブレグを硬化させた後に、硬化プリブレグの研磨断面を顕微鏡観察し、未含浸部分の占める面積の割合を算出し、これをもってプリブレグの含浸性とした。

20 【0083】プリブレグの断面を観察して、未含浸部分と含浸部分とを明確に区分するには、その断面を研磨処理しなくてはならない。このためには、プリブレグを加熱して硬化させてやる必要があるが、熱硬化性マトリックス樹脂を加熱していくと、その粘度は、温度上昇につれて一旦低下し、樹脂の流動が見られるようになる。硬化過程で樹脂が流動すると、プリブレグ内に当初から存在していた未含浸部分に樹脂が入り込むことになり、得られたプリブレグの含浸性は製造時のものと異なったものになってしまう。従って、プリブレグの硬化においては、樹脂の反応による粘度上昇分が、温度上昇による樹脂の粘度低下分を上回る必要がある。それには、徐々に温度を上昇することによって硬化させればよく、例えば、グリシジルアミン型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に対して、当量のジアミノジフェニルスルフォンを硬化剤として加えた樹脂配合物の場合では、好ましい昇温速度は1℃/時間以下である。

40 【0084】さて、この様にして硬化させたプリブレグの研磨断面を光学顕微鏡によって観察すると、プリブレグ中の未含浸部分は、マトリックス樹脂が欠落した空隙（ボイド）として観測される。写真撮影した顕微鏡像中の任意の部分の面積をa、この部分の中に存在する空隙部分が占める面積をbとすれば、ボイド含有率Bは次式によって算出される：

$$\text{ボイド含有率} B = (b/a) \times 100 (\%)$$

プリブレグ中のボイド含有率Bとコンポジット中のポロシティ含有率Pとの関係について、以下、説明する。◎プリブレグを用いたコンポジットの成形方法としては、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形等を挙げることが出来るが、高性能の複

合材料を成形する場合には、真空バッグを用いたオートクレーブ成形が好ましく用いられている。

【0085】そこで、ボイド含有率Bが既知であるプリブレグを用いて真空バッグを用いたオートクレーブ成形によってコンポジットを成形し、その任意の研磨断面中の任意の部分を顕微鏡観察したところ、プリブレグ中のボイド含有率Bとコンポジット中のポロシティ含有率Pには正の相関関係が認められた。すなわち、プリブレグ中のボイド含有率Bが小さくなれば、コンポジット中のポロシティ含有率Pも小さくなることが判った。しかも、B値が0.5%以下である場合、適度にフローコントロールされたプリブレグを用いることによって、P値が実質的にゼロとなるコンポジットの得られることを見出した。更に好ましいB値の上限は0.3%であるが、下限は0.05%より小さくする必要はない。B値を必

要以上に小さくすることは、ウエット法の場合には、溶剤を除去するためにより高温長時間の乾燥工程を要し、また、ホットメルト法の場合には、樹脂を低粘度化するために含浸工程でより高温を要することになり、何れも樹脂の反応が加速されてしまっプリブレグのタック・ドレープ性が低下し、プリブレグの品位が損われてしまう結果となるからである。

【0086】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0087】

【実施例】

【実施例1】下記組成のエポキシ樹脂組成物をニーダー中で調整したのち、80℃に短時間加熱し、離型紙にコーティングし、樹脂フィルムとした。

【0088】

<エポキシ樹脂>

EPC152 (臭素化ビスフェノールA型固形エポキシ)	13.4重量部
EP 828 (ビスフェノールA型液状エポキシ)	26.8重量部
ELM434 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン)	17.0重量部
EPC830 (ビスフェノールF型液状エポキシ)	8.5重量部

<硬化剤>

4,4'-DDS (4,4'-ジアミノジフェニルスルホン)	23.0重量部
BF <sub>3</sub> ・MEA (BF <sub>3</sub> モノエチルアミン錯体)	0.3重量部

<固形ゴム>

DN 611 (弱架橋構造カルボキシル基末端固形NBR)	8.0重量部
------------------------------	--------

<熱可塑性樹脂>

PES100P (水酸基末端ポリエーテルスルホン)	3.0重量部
---------------------------	--------

合計 100.0 重量部

この樹脂フィルムをプリブレグマシンにセットし、東レ(株)製炭素繊維平織物トレカC07373の両面から常法により加熱加圧下で含浸し、樹脂含有率Wr 40%に調整されたプリブレグを得た。これはタック性、ドレープ性に優れたプリブレグであり、カバーファクターKpが99%であった。

【0089】このプリブレグを積層することによって得たハニカムパネルの断面を研磨し光学顕微鏡で拡大し写真撮影したものが図1である。断面全体にわたってポロシティはほとんどみられず、ポロシティ含有率Pは0.05%であった。

【0090】また、このプリブレグを同方向に20層積

層し、成形した硬化板についてダブルカンチレバービーム法による靱性値G<sub>1c</sub>を求めたところ9.5ポンド/インチであった。

【0091】さらに、2層積層した硬化板についてバーンスルー特性を測定した。三脚上に成形板を置き、下からガスバーナーの火であぶり炎が成形板を貫通するまでの時間を観測したところ280秒であった。

【比較例1】下記組成のエポキシ樹脂組成物をニーダー中で調整したのち、80℃に短時間加熱し、離型紙にコーティングし、樹脂フィルムとした。

【0092】

<エポキシ樹脂>

EPC152 (臭素化ビスフェノールA型固形エポキシ)	13.4重量部
YD 128 (ビスフェノールA型液状エポキシ)	26.8重量部
ELM434 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン)	17.0重量部
EPC830 (ビスフェノールF型液状エポキシ)	8.5重量部

<硬化剤>

4,4'-DDS (4,4'-ジアミノジフェニルスルホン)	23.0重量部
BF <sub>3</sub> ・MEA (BF <sub>3</sub> モノエチルアミン錯体)	0.3重量部

<液状ゴム>

TSR-601 (エポキシ基末端液状NBR)	8.0重量部
------------------------	--------

## &lt;熱可塑性樹脂&gt;

PES100P (水酸基末端ポリエーテルスルホン)

3.0重量部

合計 100.0 重量部

この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、東レ(株)製炭素繊維平織織物トレカC07373の両面から常法により加熱加圧下で含浸し、樹脂含有率Wr 40%に調整されたプリプレグを得たが、このクロスプリプレグのカバーファクターKpは92%であった。

【0093】作製したプリプレグを積層することによって得たハニカムパネルの断面を研磨し光学顕微鏡で拡大し写真撮影したものが図2である。層間部のかなりの部分にポロシティがみられ、ポロシティ含有量Pは3.0%であった。

【0094】また、このプリプレグを同方向に20層積(1次エポキシ樹脂組成)

## &lt;エポキシ樹脂&gt;

EPC152 (臭素化ビスフェノールA型固形エポキシ)

13.7重量部

YD 128 (ビスフェノールA型液状エポキシ)

20.3重量部

ELM434 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン)

17.3重量部

EPC830 (ビスフェノールF型液状エポキシ)

16.7重量部

## &lt;硬化剤&gt;

4,4'-DDS (4,4'-ジアミノジフェニルスルホン)

23.5重量部

BF<sub>3</sub>・MEA (BF<sub>3</sub>モノエチルアミン錯体)

0.5重量部

## &lt;固形ゴム&gt;

Hycar1072 (カルボキシル基末端固形NBR)

7.0重量部

## &lt;熱可塑性樹脂&gt;

PES100P (水酸基末端ポリエーテルスルホン)

1.0重量部

合計 100.0 重量部

この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、東レ(株)製炭素繊維平織織物トレカC07373の両面から1段目の樹脂含浸を行った。含浸温度は130℃、含浸線圧は1400kg/cm<sup>2</sup>とした。この1段目の含浸で調整される予備プリプレグの樹脂含有率Wrは29%であった。高い含浸圧力を加えた際にも樹脂はみ出しが抑制され、所定の樹脂含有率の予備プリプレグを調整できた。

【0096】次に、上記1次エポキシ樹脂組成物と同組成の2次エポキシ樹脂組成物をコーティングし、樹脂目付25g/m<sup>2</sup>の2次樹脂フィルムとした。これを、既に調整した予備(1次)プリプレグの両面から加熱下で圧着し2段目の含浸を行った。含浸温度は100℃、含浸線圧は690kg/cm<sup>2</sup>とし、樹脂含有率Wr 40%に調整されたプリプレグを得た。この最終的に得られたプリプレグは含浸性、タック性、ドレープ性に優れていた。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは98%であった。

【0097】このプリプレグを積層することによって得たハニカムパネルの断面を研磨し光学顕微鏡で拡大し写真撮影したところ、層間部のポロシティはほとんど見られず、ポロシティ含有量Pは0.04%であった。

層し、成形した硬化板についてダブルカンチレバービーム法による靱性値G<sub>IC</sub>を求めたところ3.5ポンド/インチであった。

【0095】さらに、2層積層した硬化板についてバーンスルー特性を測定した。三脚上に成形板を置き、下からガスバーナーの火であぶり炎が成形板を貫通するまでの時間を観測したところ130秒であった。

【実施例2】下記組成の1次エポキシ樹脂組成物をニードル中で調整したのち、80℃に短時間加熱し、離型紙にコーティングし、樹脂フィルムとした。樹脂フィルムの目付は40g/m<sup>2</sup>であった。

【比較例2】実施例2と同組成のエポキシ樹脂組成物を用い、1段含浸でプリプレグを作製した。

【0098】すなわち、エポキシ樹脂組成物を80℃に短時間加熱し、離型紙にコーティングし目付65g/m<sup>2</sup>の樹脂フィルムとした。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、東レ(株)製炭素繊維平織織物トレカC07373の両面から1段で樹脂含浸を行った。含浸温度は120℃、含浸線圧は1400kg/cm<sup>2</sup>とした。加熱下で圧着した際、樹脂はみ出しがおこり、樹脂含有率Wrが34%のプリプレグとなってしまった。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは95%であった。

【比較例3】実施例2と同組成の樹脂を用い、1段含浸でプリプレグを作製した。樹脂を80℃に短時間加熱し、離型紙にコーティングし目付65g/m<sup>2</sup>の樹脂フィルムとした。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、東レ(株)製炭素繊維平織織物トレカC07373の両面から1段で樹脂含浸を行った。含浸温度は120℃、含浸線圧は900kg/cm<sup>2</sup>とした。加熱下で圧着した際、樹脂はみ出しはおこらず、樹脂含有率Wrが40%の規定どおりのプリプレグとなった。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは98%であ

った。

【0099】このプリプレグを積層することによって得たハニカムパネルの断面を研磨し光学顕微鏡で拡大し写真撮影したところ、層間部のかなりの部分にポロシティがみられ、層内にもプリプレグの含浸不足に起因すると思われるポロシティが多数見られた。ポロシティ含有量Pは1.5%であった。

【比較例4】実施例2と同組成の樹脂を用い、2段含浸でプリプレグを作製した。ニーダー中で調整した樹脂を80℃に短時間加熱し、離型紙にコーティングし、1次樹脂フィルムとした。樹脂フィルムの目付は40g/cm<sup>2</sup>であった。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、東レ(株)製炭素繊維平織織物トレカC07373の両面から1段目の樹脂含浸を行った。含浸温度は130℃、含浸線圧は690kg/cm<sup>2</sup>とした。この1段目の含浸で調整される予備プリプレグの樹脂含有率WRは29%であった。

【0100】次に、上記同組成の2次樹脂をコーティングし、樹脂目付25g/cm<sup>2</sup>の2次樹脂フィルムとした。これを、既に調整した予備(1次)プリプレグの両面から加熱下で圧着し2段目の含浸を行った。含浸線圧は1段目の含浸圧力と同じ690kg/cm<sup>2</sup>、含浸温度は100℃とし、所定のWR(40%)に調整されたプリプレグを得た。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは98%であった。

【0101】このプリプレグを積層することによって得たハニカムパネルの断面を研磨し光学顕微鏡で拡大し写真撮影したところ、層間部のかなりの部分にポロシティ

#### <エポキシ樹脂>

EPC152 (臭素化ビスフェノールA型固形エポキシ)	63.0重量部
EPC828 (ビスフェノールA型液状エポキシ)	127.0重量部
ELM434 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン)	40.0重量部
EPC830 (ビスフェノールF型液状エポキシ)	20.0重量部

#### <硬化剤>

4,4'-DDS (4,4'-ジアミノジフェニルスルホン)	80.0重量部
-------------------------------	---------

#### <固形ゴム>

NIPOL 1072 (カルボキシル基末端固形NBR)	25.0重量部 (7.0重量%)
-----------------------------	------------------

この樹脂組成物を50℃から1.5℃/minの昇温速度で加熱する過程において振動周波数0.5Hzで測定した80℃の複素粘性率 $\eta_{0.5}$ は700ポアズ、複素粘性率の最小値 $\eta_{min}$ は90ポアズであった。

【0104】次いで、この樹脂を80℃に短時間加熱し、離型紙にコーティングして樹脂フィルムとした。

【0105】この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、参考例1で製造した開織された炭素繊維織物の両面から樹脂含浸を行なった。この時の含浸温度は100℃、含浸圧力は4kgf/cm<sup>2</sup>であり、樹脂含有率40%のタック、ドレープ性に優れた織物プリプレグが得られた。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは99%であった。

がみられ、層内にもプリプレグの含浸不足に起因すると思われるポロシティが多数見られた。ポロシティ含有量Pは2.5%であった。

【参考例1】撚り数が0.8回/mの、東レ株式会社炭素繊維“トレカ”T300系(平均単糸径:7μ、単糸数:3,000本、織度:1,800デニール、比重:1.76)を、織糸、すなわち経糸および緯糸とし、経糸および緯糸の幅がそれぞれ1.47mm、1.49mmで、経方向および緯方向の織目の大きさがそれぞれ0.57mm、0.59mmで、経方向および緯方向の織密度が共に4.85本/cm(経糸ピッチ:約2.06mm)で、目付が194g/m<sup>2</sup>で、厚みが0.31mmの平組織された織物を得た。

【0102】次に、上記織物を、経方向に1.5m/分の速度で走行させながらウォータージェットを使用して開織、拡幅・偏平化処理をした。なお、このとき、ノズルの孔径を0.13mm、ノズルピッチを0.6mmとし、ウォータージェット1本当たりの打力を0.6gfとした。

【0103】かくして得られた織物は、よく開織され、経糸及び緯糸の幅がそれぞれ1.71mm、1.91mmに拡幅・偏平化されていた。また、厚みは0.28mm、カバーファクターは約99%で、薄く、しかも、表面の凹凸が極めて小さかった。さらに、単糸切れや毛羽の発生は認められなかった。

【実施例3】下記組成のエポキシ樹脂組成物をニーダーで調整した。

【0106】このプリプレグを熱風オープン中で0.5℃/時間の昇温速度で180℃まで昇温して硬化させた後、その研磨断面を光学顕微鏡で拡大してポイドの占める面積の割合、すなわち、ポイド含有率Bを測定したところ0.15%であった。

【0107】次に、シリコン系離型剤を塗布したアルミニウム板上に、上記織物プリプレグを1枚置き、その上に織り糸の方向が、先に置いたプリプレグの織物の織り糸に対して±45°になるように更に織物プリプレグを置き、次いで、その上にセル孔の大きさが1/8インチ(約3.2mm)で、厚みが1/2インチ(約12.7mm)のアラミドハニカム体(アラミド紙に耐熱性フェノール樹脂を含浸してなる材料からなるハニカム体)

を置き、更にその上に2枚の上記プリプレグを、織り糸の方向が、アラミドハニカム体の厚み中心に対して最初に置いた2枚のプリプレグの織物と鏡面对称になるように置き、全体をフッ素樹脂フィルムでバックした。

【0108】上記バック体をオートクレーブに入れ、バック体内を減圧しながら、 $3\text{ kgf/cm}^2$  の加圧下に、 $1.5^\circ\text{C/分}$  の速度で $180^\circ\text{C}$  に加熱し、その温度に2時間保持し、織物プリプレグのエポキシ樹脂を硬化させてスキンを形成すると共に、そのスキンとハニカム体とを接着した。

【0109】この様にして得られたハニカムサンドイッチパネルについて、その横断面を顕微鏡観察したところ、ポロシティ含有率Pは0.01%であった。

【比較例5】開織されていない炭素繊維織物東レ(株)社製“C07373Z”を使用した他は、実施例3と同様の評価を行なった。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは96%であった。得られた複合材料のポロシティ含有率Pは、0.3%であり、実施例3より劣っていた。

【比較例6】固形NBRとして“NIPOL 107 2”を12重量%使用した他は、実施例3と同様の評価を行なった。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは99%であった。マトリックス樹脂の最低複素粘性率 $\eta_{\min}$ は500ポアズに上昇したが、 $80^\circ\text{C}$ における複素粘性率 $\eta_{0.5}$ は2500ポアズとなり、従って、プリプレグの含浸性(ボイド含有率B)は0.8%にまで低下した。このため、得られた複合材料のポロシティ含有率Pは0.5%となり、実施例3に比べて劣っていた。

【比較例7】固形NBRとして“NIPOL 107 2”を3重量%使用した他は、実施例3と同様の評価を行なった。このクロスプリプレグのカバーファクターKpは99%であった。マトリックス樹脂の $80^\circ\text{C}$ における複素粘性率 $\eta_{0.5}$ は350ポアズまで低下したため、プリプレグの含浸性(ボイド含有率B)は0.8%に向上した。しかし、最低複素粘性率も15ポアズまで低下してしまったため、得られた複合材料のポロシティ含有率Pは0.4%となり、実施例3に比べて劣っていた。

【0110】実施例3および比較例5～7の結果を表1に併せて示す。

【0111】

【表1】

実施例・比較例No.	実施例3	比較例5	比較例6	比較例7
炭素繊維織物の種類(開織処理の有無)	開織	非開織	開織	開織
固形NBR“NIPOL 1072”添加率(%)	7	7	12	3
$80^\circ\text{C}$ における複素粘性率 $\eta_{0.5}$ (ポアズ)	700	700	2500	350
最低複素粘性率 $\eta_{\min}$ (ポアズ)	90	90	500	15
プリプレグのボイド含有率B(%)	0.15	0.6	0.8	0.1
複合材料のポロシティ含有率P(%)	0.01	0.3	0.5	0.4

【0112】

【発明の効果】本発明によるクロスプリプレグは、ハニカムコキュア成形をした場合に、成形板中にポロシティを生じにくく、また高靱性、高弾性率、さらには高耐熱性、低吸水性、耐溶剤性に優れた繊維強化プラスチックを与え、しかもプリプレグとしてのタック性、ドレープ性に優れる。

【0113】また、本発明のクロスプリプレグを成形して得られる硬化板は火災時などにおける炎の貫通を阻止する効果、すなわちバーンスルー特性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に記載したハニカム成形パネルの断面を研磨し、光学顕微鏡で撮影した写真である。

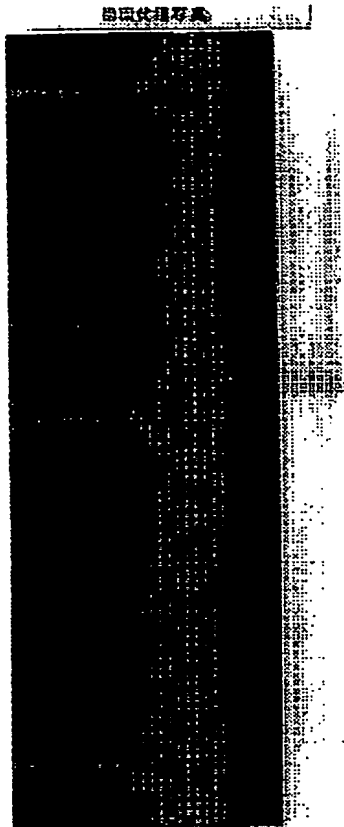
【図2】比較例1に記載したハニカム成形パネルの断面

を研磨し、光学顕微鏡で撮影した写真である。

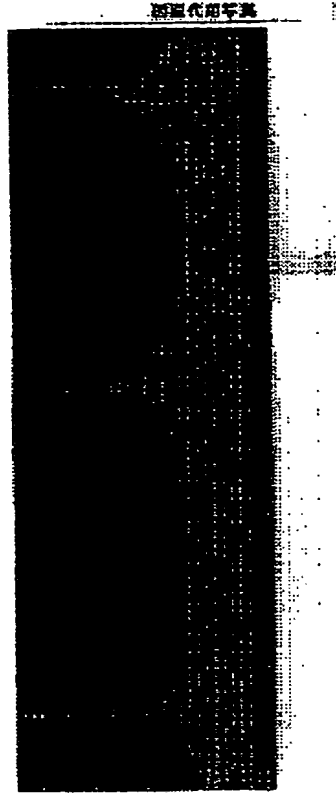
【図3】実施例3に記載したハニカム成形パネルの断面を研磨し、光学顕微鏡で撮影した写真である。

【図4】比較例7に記載したハニカム成形パネルの断面を研磨し、光学顕微鏡で撮影した写真である。

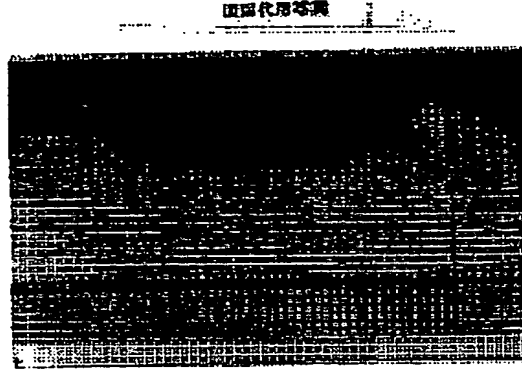
【図1】



【図2】

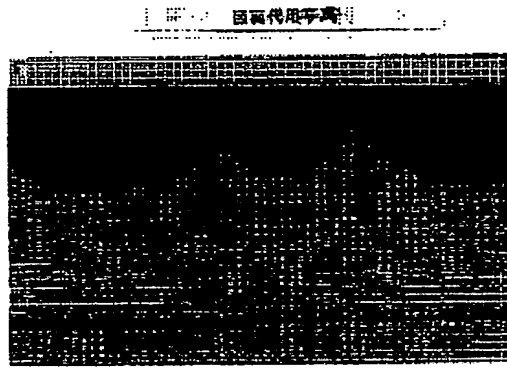


【図3】



写真

【図4】



写真

フロントページの続き

(72)発明者 永田 秀夫

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515東レ株式  
会社愛媛工場内

(72)発明者 寺下 武

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515東レ株式  
会社愛媛工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**